

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001133788  
PUBLICATION DATE : 18-05-01

APPLICATION DATE : 02-11-99  
APPLICATION NUMBER : 11312663

APPLICANT : SEKISUI CHEM CO LTD;

INVENTOR : OCHITANI YUKIO;

INT.CL. : G02F 1/1339 C08F257/00 C08F292/00 G02F 1/1337

TITLE : SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a spacer for liquid crystal display device having high quality display performance without exerting adverse influence on a liquid crystal, such as disturbing the alignment of a liquid crystal, and an excellent dry scattering property without display nonuniformity due to the aggregation of the spacer, and to provide a liquid crystal display device using the spacer for liquid crystal display device.

SOLUTION: The spacer for liquid crystal display device has a 10-22C long chain alkyl group and at least one kind of substituent selected from the group consisting of an isobornyl group, a norbornyl group, a t-butylcyclohexyl group and an adamantyl group on the surface of fine particles.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-133788  
(P2001-133788A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>*</sup> (参考)
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339	5 0 0 2 H 0 8 9
C 0 8 F 257/00		C 0 8 F 257/00	2 H 0 9 0
292/00		292/00	4 J 0 2 6
G 0 2 F 1/1337	5 2 0	G 0 2 F 1/1337	5 2 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-312663

(22) 出願日 平成11年11月2日 (1999.11.2)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 伊藤 和志

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 高橋 徹

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 武智 昌裕

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置用スペーサ及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 液晶の配向を乱す等の液晶に悪影響を与えることなく、高品位な表示性能を有し、かつ、乾式散布性に優れスペーサ凝集に起因する表示ムラのない液晶表示装置用スペーサ及びその液晶表示装置用スペーサを用いた液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 イソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10~22の長鎖アルキル基とを微粒子の表面に有する液晶表示装置用スペーサ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソボルニル基、ノルボルニル基、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10～22の長鎖アルキル基とを微粒子の表面に有することを特徴とする液晶表示装置用スペーサ。

【請求項2】 イソボルニル基、ノルボルニル基、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10～22の長鎖アルキル基とは、微粒子の表面のグラフト重合層に含有されることを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項3】 微粒子は、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を重合させて得られる微粒子であって、前記エチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、少なくとも20重量%が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体であることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示装置用スペーサ。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の液晶表示装置用スペーサを用いることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置用スペーサ及びその液晶表示装置用スペーサを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は、一般に配向層を形成した透明電極基板をスペーサを介して所定の間隙に対向配置し、周辺をシール後、その間隙に液晶を注入し、注入口を封止して製造される。

【0003】例えばTN（ツイステッドネマティック）モードの液晶表示装置は、図1に示されるように、1対の基板8、10とこの基板8と10との間に封入されたネマティック液晶11と、基板8、10の周囲に充填されたシール部材1と、基板8、10の表面に被覆された偏光シート12、13とを構成材料とし、上記1対の基板8、10間のギャップを一定に保持するために、基板8、10間にはスペーサ9が配置されている。

【0004】上記基板8、10は、ガラス透明基板2、5の片面にITO膜からなる透明電極3、6のパターンを形成し、この透明電極3、6及び透明基板2、5の表面にポリイミド膜等からなる配向制御膜4、7を被覆することにより得られる。上記配向制御膜4、7にはラビングによって配向制御処理が施される。この液晶表示装置において、スペーサは2枚の基板の間隙を一定に保つために用いられるが、このスペーサは、液晶中において化学的に安定に、かつ、液晶の配向を乱すことなく存在すること等が要求される。

【0005】しかしながら、上記スペーサを使用して作製された液晶表示装置は、電気的な若しくは物理的な衝

撃等、又は、その他の事由により、スペーサの界面において、光抜けと呼ばれる液晶の配向異常が発生するという問題点があった。このような異常配向が生じると、液晶表示装置のコントラストを低下させ、表示品位を著しく損なうことがある。

【0006】従来、上記配向異常を防止する方法としては、スペーサ界面において、液晶分子に十分な垂直配向性を持たせる方法が知られている。特開平6-11719号公報には架橋重合体微粒子の表面に長鎖アルキル基を有するスペーサが提案されている。

【0007】上記方法では液晶分子に垂直配向性をもたせることにより、STN（スーパーツイステッドネマティック）型液晶表示装置においては効果を示すが、TFT液晶に代表されるTN型液晶表示装置やIPS型液晶装置には効果が不充分であった。またハンマーで叩く等の振動衝撃を与えると異常配向防止効果が弱いため液晶の配向が乱れ、光抜けの増大等の不具合を生じた。

【0008】一方、液晶表示装置は通常、スペーサを基板上に単粒子状に均一に散布し、この基板を用いて作製される。しかし、一般に長鎖アルキル基を主体として構成された分子鎖は、長鎖アルキル側鎖のために柔軟な骨格の分子鎖となり、このような分子鎖をスペーサ表面に形成した場合、表面層のガラス転移温度（ $T_g$ ）が低いため、粘着性を有するスペーサとなる。この場合、その粘着性のため凝集が生じやすく、単粒子状に均一に散布されることが困難となり、これに起因する表示ムラが発生する。更には散布機のノズルや配管中で詰まりを生じるといった問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、液晶の配向を乱す等の液晶に悪影響を与えることなく、高品位な表示性能を有し、かつ、乾式散布性に優れ、スペーサ凝集に起因する表示ムラのない液晶表示装置用スペーサ及びその液晶表示装置用スペーサを用いた液晶表示装置を提供することを目的とする。

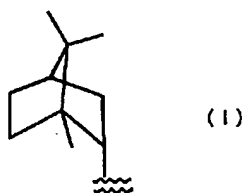
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、イソボルニル基、ノルボルニル基、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10～22の長鎖アルキル基とを微粒子の表面に有する液晶表示装置用スペーサである。以下に、本発明を詳述する。

【0011】本発明の液晶表示装置用スペーサは、微粒子の表面に、イソボルニル基、ノルボルニル基、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10～22の長鎖アルキル基とを有する。上記イソボルニル基は、下記式（I）で表されるイソボルニル基を有するものであり、いずれかの水素が炭素数1～4のアルキル基に置換されていてもよい。

【0012】

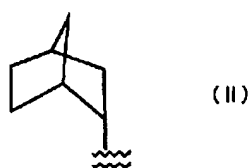
【化1】



【0013】上記ノルボルニル基は、下記式(II)で表されるノルボルニル基を有するものであり、いずれかの水素が炭素数1~4のアルキル基に置換されていてもよい。

【0014】

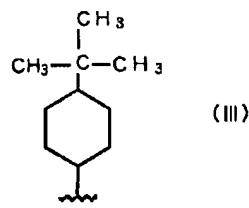
【化2】



【0015】上記トープチルシクロヘキシル基は、下記式(III)を有するものであり、トープチル基の置換位置はシクロヘキサン基の2~4位のいずれであってもよい。

【0016】

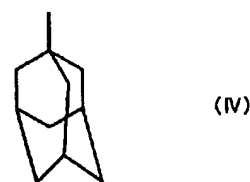
【化3】



【0017】上記アダマンチル基は、下記式(IV)で表される1-アダマンチル基又は下記式(V)で表される2-アダマンチル基を有するものであり、いずれかの水素が炭素数1~4のアルキル基に置換されていてもよい。

【0018】

【化4】



【0019】

【化5】



【0020】本発明の液晶表示装置用スペーサでは、炭素数が10~22の長鎖アルキル基は垂直配向性を有することからスペーサ表面への液晶の異常配向防止に寄与し、上記イソボルニル基、ノルボルニル基、トープチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基は、高Tgを付与することにより微粒子の合着凝集を防止し乾式散布性を向上させる。更にはイソボルニル基、ノルボルニル基、トープチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と炭素数が10~22の長鎖アルキル基とを共存させることにより異常配向防止性がより強くなり振動衝撃が加わっても異常配向を生じにくくなる。この理由としては定かではないが、脂環基による立体効果のため液晶分子が長鎖アルキル基の鎖間に配位しやすくなるためと推測される。

【0021】本発明の液晶表示装置用スペーサは、微粒子の表面に、イソボルニル基、ノルボルニル基、トープチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10~22の長鎖アルキル基とを導入して得られる。

【0022】本発明の液晶表示装置用スペーサの製造に用いられる微粒子の材料としては特に限定されず、無機材料であっても、有機材料であってもよい。上記無機材料としては特に限定されず、例えば、珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、曹達石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等が挙げられる。

【0023】しかし、微粒子の材料として無機材料を使用する場合、液晶と熱膨張率が大きく異なるため温度変化に追従しきれず低温発泡等の不良を生じることがある。このため液晶と熱膨張率が大きく変わらない有機材料を用いることが好ましい。

【0024】上記有機材料としては特に限定されないが、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体の重合体等が好適に用いられる。更に、微粒子は本発明の液晶表示装置用スペーサのコア粒子として機能することから、その機械的強度を考えれば、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体を重合して得られる微粒子であって、そのエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は、少なくとも20重量%が、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体であることが好ましい。

【0025】上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリ

スリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類; トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド等が挙げられる。

【0026】上記微粒子は、上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体のみからなるものであってもよく、2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体とを共重合して得られるものであってもよい。上記その他の重合性単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体、メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類等が挙げられる。上記2個以上のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体及びその他のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】上記微粒子の重合方法としては特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和基を有する重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下で懸濁重合する方法等、公知の方法を用いることができる。

【0028】微粒子は、平均粒径が0.1~100 $\mu$ mであることが好ましい。より好ましくは、1~10 $\mu$ mである。微粒子は無色透明でもよく、必要に応じて、適当な手法により着色されていてもよい。

【0029】本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法において、微粒子の表面に、イソボルニル基、ノルボルニル基、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10~22の長鎖アルキル基とを含有させる方法としては特に限定されないが、例えば、上記微粒子の表面にグラフト重合体からなる被覆層(以下、グラフト重合層という)を形成して置換基を導入する方法が好適に用いられる。

【0030】上記グラフト重合層の形成に用いられる重合性単量体としては、重合可能なエチレン性の不飽和基を有し、かつ、イソボルニル基、ノルボルニル基、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基又は炭素数が10~22の長鎖アルキル基を少なくとも1つ分子中に含有する単量体であれば使用可能である。

【0031】上記炭素数が10~22の長鎖アルキル基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレ

ート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ステアロキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】上記イソボルニル基及び/又はノルボルニル基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニルビニルエーテル等が挙げられる。

【0033】また、イソボルニル基及び/又はノルボルニル基を有する化合物と重合可能なエチレン性の不飽和基を有する化合物とを反応結合させても、イソボルニル基及び/又はノルボルニル基を有する重合性単量体が得られる。上記イソボルニル基及び/又はノルボルニル基を有する化合物及び重合可能なエチレン性の不飽和基を有する化合物の組合せとしては、例えば、イソボルネオール又はノルボルネオールと(メタ)アクリル酸クロライド、イソボルニルアミン又はノルボルニルアミンとグリシジル(メタ)アクリレート、イソボルニルカルボン酸クロライド又はノルボルニルカルボン酸クロライドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルイソシアネート又はノルボルニルイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】上記 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、4- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、3- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0035】また、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基を有する化合物と重合可能なエチレン性の不飽和基を有する化合物とを反応結合させても、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基を有する重合性単量体が得られる。上記 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル基を有する化合物及び重合可能なエチレン性の不飽和基を有する化合物の組合せとしては、例えば、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキサノールと(メタ)アクリル酸クロライド、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシルアミンとグリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシルカルボン酸クロライドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ブチルシクロヘキシルイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0036】上記アダマンチル基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、1-アダマンチル

(メタ)アクリレート、2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、1-アダマンチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0037】また、特開平11-212265号公報に開示されているように、アダマンチル基を有する化合物と重合可能なエチレン性の不飽和基を有する化合物とを反応結合させても、アダマンチル基を有する重合性単量体が得られる。上記アダマンチル基を有する化合物及び重合可能なエチレン性の不飽和基を有する化合物の組合せとしては、例えば、1-(又は2-)アダマンタノールと(メタ)アクリル酸クロライド、1-(又は2-)アダマンチルアミンとグリシジル(メタ)アクリレート、1-(又は2-)アダマンチルカルボン酸クロライドと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1-(又は2-)アダマンチルイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0038】上記イソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基を有する重合性単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】上記イソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基を有する重合性単量体、又は、炭素数が10~22の長鎖アルキル基を有する重合性単量体の使用量としては、特に限定されず、本発明の液晶表示装置用スペーサの効果が発現される程度に使用すればよい。また、イソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基、又は、炭素数が10~22の長鎖アルキル基のいずれも有さないその他の重合性単量体を、本発明の効果を損なわない程度に使用して共重合してもよい。

【0040】上記その他の重合性単量体としては特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリル酸エステル；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有単量体；メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレン鎖を有する単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系単量体；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル系単量体；マレイン酸エステル、イタコン酸エステル

等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】上記の各種重合性単量体を用いて、微粒子の表面にグラフト重合層を形成させる方法としては特に限定されないが、微粒子表面にグラフト重合層を形成できること、即ち、微粒子表面に官能基が存在することが必要である。

【0042】上記官能基として微粒子表面に還元性基が存在する場合は、酸化剤を反応させて微粒子表面にラジカルを発生させ、このラジカルを起点として上記の各種重合性単量体を重合させグラフト重合層を形成する方法が挙げられる。上記還元性基としては、例えば、水酸基、チオール基、アミノ基、アルデヒド基、メルカプト基等が挙げられる。

【0043】上記酸化剤としては、例えば、セリウム塩、過硫酸塩、過酸化水素、ジメチルアニリン、過ヨウ素酸塩、過マンガン酸塩、アルキルホウ素等が挙げられる。なかでも、セリウム塩が好適である。上記セリウム塩としては4価であれば特に限定されず、例えば、硫酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウムアンモニウム、硝酸セリウムアンモニウム、ピロリン酸セリウムアンモニウム、ヨウ化セリウム等が挙げられる。

【0044】表面に還元性基を有する上記微粒子を用いて微粒子表面にグラフト重合層を形成する方法としては、例えば、表面に還元性基を有する微粒子を溶媒中に分散させ、これに上記の各種重合性単量体及び上記セリウム塩を添加し重合反応を行う。このとき重合系の反応速度を速めるために硝酸等の酸や塩を添加して、pHを6以下に調整することができる。

【0045】微粒子表面にグラフト重合層を生成させる別の方法として、例えば、微粒子表面の官能基と反応可能であって、かつ、重合性の二重結合を有する化合物を、微粒子表面の官能基と反応させて、表面に二重結合を導入した微粒子を得た後、この微粒子を各種重合性単量体の存在下で重合開始剤を作用させグラフト重合反応を行う方法が挙げられる。

【0046】微粒子表面の官能基と重合性の二重結合を有する化合物の官能基との組合せとしては特に限定されないが、例えば、水酸基、アミノ基等の活性水素を含有する官能基とイソシアネート基、カルボン酸のハロゲン化物、アルコキシ基、エポキシ基等の官能基の組合せ等が挙げられる。なお、本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法において、グラフト重合層の形成方法としては、上述の方法に限定されるものではない。

【0047】また、微粒子の表面に官能基がない場合であっても、あらかじめ微粒子の表面に活性水素を有する重合性単量体を共重合させ、この重合性単量体のグラフト重合層を形成し、その後、活性水素と反応する官能基を有し、かつ、イソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群

より選択される少なくとも1種の置換基又は炭素数が10～22の長鎖アルキル基を有する化合物を反応させて微粒子の表面に置換基を導入してもよい。

【0048】上記活性水素を有する重合性単量体としては、重合可能なエチレン性の不飽和基と反応活性を有する水素原子とを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フタル酸等のカルボキシル基を有する単量体；ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アリルアルコール等の水酸基を有する単量体；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有する単量体；(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミド基を有する単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アリルアミン等のアミノ基を有する単量体等が挙げられる。

【0049】上記活性水素と反応する官能基を有し、かつ、イソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基又は炭素数が10～22の長鎖アルキル基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、ラウロイルイソシアネート、ステアリルイソシアネート、イソボルニルイソシアネート、ノルボルニルイソシアネート、ト-ブチルシクロヘキシルイソシアネート、1-（又は2-）アダマンチルイソシアネート等のイソシアネート類；ラウロイルクロライド、ステアロイルクロライド、イソボルニルカルボン酸クロライド、ノルボルニルカルボン酸クロライド、ト-ブチルシクロヘキシルカルボン酸クロライド、1-（又は2-）アダマンチルカルボン酸クロライド等の酸ハロゲン化合物；ラウリルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、イソボルニルグリシジルエーテル、ノルボルニルグリシジルエーテル、ト-ブチルシクロヘキシルグリシジルエーテル、1-（又は2-）アダマンチルグリシジルエーテル等のエポキシ類；ラウリルトリクロシラン、ラウリルトリメトキシシラン、ラウリルトリエトキシシラン、ステアリルトリクロシラン、ステアリルトリメトキシシラン、ステアリルトリエトキシシラン、イソボルニルトリクロシラン、ノルボルニルトリクロシラン、ト-ブチルシクロヘキシルトリクロシラン、1-（又は2-）アダマンチルトリクロシラン等の有機シラン化合物；ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソボルニルアミン、ノルボルニルアミン、ト-ブチルシクロヘキシルアミン、1-（又は2-）アダマンチルアミン等のアミン類；ラウリン酸、ステアリン酸、イソボルニルカルボン酸、ノルボルニルカルボン酸、ト-ブチルシクロヘキシルカルボン酸、1-（又は

2-）アダマンチルカルボン酸等の有機酸及びそれらの酸無水物等が挙げられる。

【0050】本発明の液晶表示装置用スペーサの製造方法において、上述のように微粒子表面にグラフト重合層を形成して炭素数が10～22の長鎖アルキル基を導入する場合、炭素数が10～22の長鎖アルキル基を有する単量体の含量は、グラフト重合層を形成する際の全単量体のうち、5～95重量%であることが好ましく、より好ましくは10～90重量%である。5重量%未満では得られた微粒子を液晶表示装置用スペーサとして使用した際に、液晶の異常配向を抑制できず液晶表示装置の画質低下につながる可能性がある。95重量%を超えるとグラフト重合層のT<sub>g</sub>点が低くなりすぎ、微粒子表面が粘着性を帯びるため粒子の合着凝集が生じ、乾式散布時にスペーサを単粒子状かつ均一に散布することができず、液晶層の厚みの精密な制御が困難になり画質の低下につながる可能性がある。

【0051】同様にイソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基を有する単量体の含量は、グラフト重合層を形成する際の全単量体のうち、5～95重量%であることが好ましく、より好ましくは10～90重量%である。5重量%未満ではグラフト重合層のT<sub>g</sub>点が低くなりすぎ、乾式散布性が悪くなる。95重量%を超えると液晶の異常配向を抑制するのが困難となる。

【0052】本発明の液晶表示装置用スペーサにおいて、微粒子表面のイソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基と、炭素数が10～22の長鎖アルキル基の存在比率は、例えば上述のように微粒子表面にグラフト重合層を形成する場合では、イソボルニル基、ノルボルニル基、ト-ブチルシクロヘキシル基及びアダマンチル基からなる群より選択される少なくとも1種の置換基を含有する単量体重量/炭素数が10～22の長鎖アルキル基を含有する単量体重量は、1/50～50/1が好ましく、より好ましくは1/10～10/1である。上記範囲外では異常配向防止性の増強効果が得られない。

【0053】本発明の液晶表示装置用スペーサの力学強度は10%K値が250～1000であることが好ましい。250未満では、粒子の強度が充分でないため、液晶表示装置を組む際にスペーサが破壊されて適切なギャップが出ない。1000を超えると、表示装置に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけてしまい表示異常が発生する。

【0054】なお本明細書において10%K値とは、特開平6-503180号公報に準拠して微小圧縮試験器（島津製作所社製、PCT-200）を用いてダイヤモンド製の直径50μmの円柱の平滑端面で得られたスベ

ーサの微粒子を圧縮硬度0.27g/秒、最大試験過重10gで圧縮し、下記の式より求める値をいう。

$$K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F：微粒子の10%圧縮変形における荷重値(kg)

S：微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位(mm)

R：微粒子の半径(mm)

【0055】本発明2の液晶表示装置は配向膜及び透明電極が配置された2枚のガラス基板が本発明1の液晶表示装置用スペーサを介して対向され、上記ガラス基板間に液晶が封入されてなる液晶表示装置である。本発明2の液晶表示装置は本発明1の液晶表示装置用スペーサを用いて、常法により作製される。

【0056】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中の液晶異常配向の評価、乾式散布性の評価及びグラフト重合層厚みの測定は次のように行った。

【0057】(液晶異常配向の評価)液晶の配位がそれぞれSTN型液晶表示装置、TN型液晶表示装置、IPS型液晶表示装置の指標になるよう、以下の3種類のモードの簡易セルを作製して評価を行った。

【0058】STNモードセル

一対の透明ガラス板(150mm×150mm)の一面に、CVD法によりSiO<sub>2</sub>膜を蒸着した後、SiO<sub>2</sub>膜の表面全体にスパッタリングによりITO膜を形成して得たITO膜付きガラス基板に、スピンコート法によりポリイミド中間体(東レ社製、LP-64)を形成し、280℃で90分間焼成することによりポリイミド配向膜を形成した。このガラス板にラビング処理を行った。

【0059】次に、上記基板のうちの一枚の基板の配向膜側に、合成した微粒子をスペーサとして乾式散布機(日清エンジニアリング社製、DISPA-μR)を用いて1mm<sup>2</sup>当たり100～200個になるよう散布した。他方の基板の周辺に周辺シール剤(主剤：SE4500、硬化剤：T、HAVEN CHEMICAL社製)を形成した後、ラビング方向(ツイスト角)が240°になるように対向配置させ、両者を貼り合わせた。この後、160℃で90分間処理してシール材を硬化させ、空セルを作製した。得られた空セルに、STN型液晶(メルク社製、S-811)を注入した後、注入口を接着剤で塞いで液晶セルを作製し、更に、120℃で30分間熱処理した。

【0060】このようにして得られた液晶セルをノーマリブラック表示モードになるように2枚の偏光フィルムで挟み込み、5Vの電圧を印加しながら顕微鏡で200倍に拡大した写真を取り、光抜けの状態と、肉眼により表示ムラを観察した。続いて、この液晶セルの端部を頭部がゴム製の槌で100回強く叩き、光抜けの状態と表

示ムラが増大するかどうかを同様に観察した。

【0061】TNモードセル

STNセルと同様にして得たITO付きの一対の透明ガラス板に、スピンコート法によりポリイミド配向膜(日産化学社製、SE-7210)を配置し、同様に焼成した後ラビング処理を行った。次に、合成した微粒子をスペーサとしてSTNセルと同様にして散布し、ラビング方向が90°になるように対向配置させ、同様のシール剤を用いて両者を貼り合わせた。この後、160℃で90分間処理してシール材を硬化させ、空セルを作製した。得られた空セルに、TN型液晶(メルク社製、MLC-6222)を注入した後、注入口を接着剤で塞いで液晶セルを作製し、更に、120℃で30分間熱処理した。

【0062】このようにして得られた液晶セルをノーマリホワイト表示モードになるようクロスニコルに配置した偏光フィルムで挟み込み、7Vの電圧を印加しながら顕微鏡を用いてSTNセルと同様に光抜け及び表示ムラを観察した。

【0063】IPSモードセル

TNセルと同様にして得たポリイミド配向膜を形成させたITO膜なしの一対のガラス板に、ラビング処理を行い、合成した微粒子をスペーサとしてSTNセルと同様にして散布し、ラビング方向が180°になるように対向配置させ、同様のシール剤を用いて両者を貼り合わせた。この後、160℃で90分間処理してシール材を硬化させ、空セルを作製した。得られた空セルに、カイラル剤を含んでいないIPS型液晶(チッソ社製、JC-5014)を注入した後、注入口を接着剤で塞いで液晶セルを作製し、更に、120℃で30分間熱処理した。

【0064】このようにして得られた液晶セルをノーマリブラック表示モードになるようクロスニコルに配置した偏光フィルムで挟み込み、電圧印加せずに顕微鏡を用いてSTNセルと同様に光抜け及び表示ムラを観察した。

【0065】(乾式散布性の評価)得られたスペーサを乾式散布機を用いて1mm<sup>2</sup>当たり100～200個になるようガラス板に散布し、任意の10カ所(1mm<sup>2</sup>)におけるスペーサ散布数と5個以上の凝集塊数とを計数し、1mm<sup>2</sup>当たりの平均散布数と平均凝集塊数とを求めた。

【0066】(グラフト重合層の厚みの測定)得られたスペーサを、コールターカウンタにより解析して粒子径を求め、同様に求めたグラフト重合前のコア粒子の粒子径との差違により算出した。

【0067】実施例1

(コア粒子1の作製)けん化度が87.9%のポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、GH-20)の3%水溶液800重量部(以下、部という)に、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート60部、ジビニ



ルベンゼン40部、過酸化ベンゾイル2部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行ったのち、熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後分級操作を行いコア粒子1（平均粒径5.06μm、CV値=2.90%）を得た。このコア粒子1の10%K値を前述の方法により測定したところ620であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。

【0068】（スベサの作製）ジメチルホルムアミド40部、イソボルニルメタクリレート10部、ステアリルメタクリレート10部及び上記操作によって得られたコア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別した。この粒子をTHF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた粒子のグラフト重合層の厚みは、0.03μmであった。この粒子をスベサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は169、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0069】実施例2

（スベサの作製）実施例1においてイソボルニルメタクリレートの代わりにノルボルニルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスベサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は171、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0070】実施例3

（スベサの作製）トルエン30部に実施例1で得られたコア粒子1を3部分散させた分散液に、ジラウリン酸ジブチル錫0.1部を加え、80℃に昇温した後、攪拌下でメタクロイルオキシエチルイソシアネート3部を滴下し、このまま8時間反応させた。その後3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、トルエンで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部、イソボルニルメタクリレート4部、ステアリルメタクリレート4部、メチルメタクリレート2部、過酸化ベンゾイル0.1部をトルエン20部に充分分散させた後、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃で8時間グラフト重合した。得られた粒子をトルエンで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト重合層の厚み0.04μmの粒子を

得た。この粒子をスベサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は165、平均凝集発生数は0.4であった。

#### 【0071】実施例4

（スベサの作製）ジメチルホルムアミド20部、イソプロパノール20部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、イソボルニルメタクリレート10部及び実施例1で得られたコア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別した。得られた微粒子をTHF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部をTHF30部に再度分散させ、トリエチルアミン3部を加え、60℃に昇温した後、攪拌下でステアリル酸クロライド3部を滴下し、このまま10時間反応させた。その後3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、THF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスベサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は158、平均凝集発生数は0.4であった。

#### 【0072】実施例5

（スベサの作製）ジメチルホルムアミド40部、グリシジルメタクリレート10部、ステアリルメタクリレート10部及び実施例1で得られたコア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別した。得られた微粒子をメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部をトルエン30部に再度分散させ、塩化アルミニウム0.1部を加え、110℃に昇温した後、攪拌下でイソボルネオール3部の混合液を滴下し、このまま10時間反応させた。その後3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、THFで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行って、グラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスベサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は156、平均凝集発生数は0.5であった。

#### 【0073】実施例6

(スベサの作製) ジメチルホルムアミド40部、4-  
トープチルシクロヘキシルメタクリレート10部、ステ  
アリルメタクリレート10部及び実施例1で得られたコ  
ア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散さ  
せたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2  
Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二  
セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時  
間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3  
μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別  
した。得られた粒子をTHF及びメタノールで充分洗浄  
した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト  
重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子を  
スベサとして用いて上記3モードによる異常配向評価  
を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性  
は良好であり、平均散布数は170、平均凝集発生数は  
0.4であった。

### 【0074】实施例7

(スぺーサの作製) THF 30部に実施例1で得られたコア粒子1を3部を分散させた分散液に、トリエチルアミン3部を加え、60℃に昇温した後、攪拌下でアクリル酸クロライド3部を滴下し、このまま8時間反応させた。その後3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、THF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部、4-tertブチルシクロヘキシルメタクリレート4部、ステアリルメタクリレート4部、メチルメタクリレート2部、過酸化ベンゾイル0.1部をトルエン20部に充分分散させた後、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃で8時間グラフト重合した。得られた粒子をトルエンで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト重合層の厚み0.04 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスぺーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は177、平均凝集発牛数は0.3であった。

### 【0075】实施例8

(スぺーサの作製) ジメチルホルムアミド40部、グリシジルメタクリレート10部、ステアリルメタクリレート10部及び実施例1で得られたコア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別した。得られた微粒子をTHF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部をトルエン30部に再度分散させ、110℃に昇温した後、攪拌下で4-tert-ブチルシクロヘキシル酢酸3部を滴下し、このまま24時間反応させた。その後3μmの

メンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、トルエンとアセトンで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行って、グラフト重合層の厚み $0.03\mu\text{m}$ の粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は151、平均凝集発生数は0.5であった。

【0076】 实施例9

(スぺーサの作製) ジメチルホルムアミド40部、1-アダマンチルメタクリレート10部、ラウリルメタクリレート10部及び実施例1で得られたコア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別した。得られた粒子をTHF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト重合層の厚み0.04μmの粒子を得た。この粒子をスぺーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は176、平均凝集発生数は0.3であった。

### 【0077】实施例10

(スぺーサの作製) 実施例9においてラウリルメタクリレートに代わってステアリルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.02 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスぺーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は180、平均凝集発生数は0.3であった。

【0078】 实施例11

(スぺーサの作製) 実施例9においてラウリルメタクリレートに代わってステアリルメタクリレート、1-アダムチルメタクリレートに代わって2-アダムチルメタクリレートを、用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み $0.02\mu\text{m}$ の粒子を得た。この粒子をスぺーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は173、平均凝集発生数は0.3であった。

【0079】 实施例12

(スぺーサの作製) 実施例9においてラウリルメタクリレートに代わってステアリルメタクリレートを、1-アダマンチルメタクリレートに代わって2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートをを用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.02  $\mu\text{m}$ の粒子を得た。この粒子をスぺーサとして用いて上記3モ

ードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は179、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0080】実施例13

(スパーサの作製) 実施例9において1-アダマンチルメタクリレート10部、ラウリルメタクリレート10部の代わりに1-アダマンチルメタクリレート8部、ステアリルメタクリレート8部、メチルメタクリレート4部を用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.03 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は169、平均凝集発生数は0.4であった。

#### 【0081】実施例14

(スパーサの作製) トルエン30部に実施例1で得られたコア粒子1を3部を分散させた分散液に、ジラウリン酸ジブチル錫0.1部を加え、80℃に昇温した後、攪拌下でメタクロイルオキシエチルイソシアネート3部を滴下し、このまま8時間反応させた。その後3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、トルエンで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート4部、ステアリルメタクリレート4部、メチルメタクリレート2部、過酸化ベンゾイル0.1部をトルエン20部に充分分散させた後、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃で8時間グラフト重合した。得られた微粒子をトルエンで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト重合層の厚み0.04 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は168、平均凝集発生数は0.4であった。

#### 【0082】実施例15

(スパーサの作製) ジメチルホルムアミド20部、イソプロパノール20部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、ステアリルメタクリレート10部及び実施例1で得られたコア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別した。得られた微粒子をTHF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた粒子3部をTHF30部に再度分散させ、トリエチルアミン3部を加え、60℃に昇温した後、攪拌下で1-アダマンチルカルボン酸クロライド3部を滴下し、このまま10時間反応させた。その後

3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、THF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行って、グラフト重合層の厚み0.03 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は148、平均凝集発生数は0.5であった。

#### 【0083】実施例16

(スパーサの作製) イオン交換水80部、グリセロールモノメタクリレート10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部及び実施例1で得られたコア粒子1を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。重合終了後反応液を取り出し、3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別した。得られた微粒子をメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部をTHF30部に再度分散させ、ジラウリン酸ジブチル錫0.1部を加え、60℃に昇温した後、攪拌下で1-アダマンチルイソシアネート(アルドリッチ社製)2部とステアリルイソシアネート2部との混合液を滴下し、このまま10時間反応させた。その後3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、THFで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行って、グラフト重合層の厚み0.03 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は144、平均凝集発生数は0.5であった。

#### 【0084】実施例17

(コア粒子2の作製) 実施例9においてジビニルベンゼン40部の代わりにグリセロールジメタクリレート40部を用いたこと以外は同様にして操作を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後分級操作を行い、コア粒子2(平均粒径=4.95 $\mu$ m、CV値=3.0%)を得た。この微粒子の10%K値は580であり、TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にグリセロールジメタクリレートとポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。

【0085】(スパーサの作製) ジメチルホルムアミド40部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート8部、ステアリルメタクリレート8部、メチルメタクリレート4部及び上記操作によって得られたコア粒子2を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。これを実施例9と同様な操作を行いグラフト重合層の厚み0.06 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常

配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この時の粒子の流動性は良好であり、平均散布数は165、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0086】実施例18

(スパーサの作製) THF 30部に実施例17で得られたコア粒子2を3部分散させた分散液に、トリエチルアミン3部を加え、60℃に昇温した後、攪拌下でメタクリル酸クロライド3部を滴下し、このまま10時間反応させた。その後3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、THF及びメタノールで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部、2-メチル-2-アダムチルメタクリレート4部、ステアリルメタクリレート4部、メチルメタクリレート2部、過酸化ベンゾイル0.1部をTHF 20部に充分分散させた後、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃で8時間グラフト重合した。得られた粒子をTHFで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト重合層の厚み0.07μmの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は171、平均凝集発生数は0.4であった。

#### 【0087】比較例1

実施例1で得られたコア粒子1をそのままスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は184、平均凝集発生数は0.1であった。

#### 【0088】比較例2

(スパーサの作製) 実施例1において、ステアリルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行いグラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は171、平均凝集発生数は0.2であった。

#### 【0089】比較例3

(スパーサの作製) 実施例1においてイソボルニルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行いグラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は179、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0090】比較例4

(コア粒子3の作製) 実施例1においてテトラメチロールメタンテトラメタクリレート60部、ジビニルベンゼン40部の代わりにジビニルベンゼン15部、スチレン

85部を用いたこと以外は同様にして操作を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後分級操作を行いコア粒子3(平均粒径=5.23μm、CV値=3.0%)を得た。この微粒子の10%K値は200であり、TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。

【0091】(スパーサの作製) ジメチルホルムアミド40部、イソボルニルメタクリレート10部、ステアリルメタクリレート10部及び上記操作によって得られたコア粒子3を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。その後、実施例1と同様にして操作を行いグラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行ったところ、初期は良好であったが衝撃付与後はセルギャップ変化やスパーサ割れが生じ評価不能であった。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は175、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0092】比較例5

(スパーサの作製) 実施例6においてステアリルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行いグラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は172、平均凝集発生数は0.4であった。

#### 【0093】比較例6

(スパーサの作製) 実施例6において4-tert-ブチルシクロヘキシルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行いグラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は166、平均凝集発生数は0.4であった。

#### 【0094】比較例7

(スパーサの作製) ジメチルホルムアミド40部、4-tert-ブチルシクロヘキシルメタクリレート10部、ステアリルメタクリレート10部及び比較例2で得られたコア粒子3を3部加えて、ソニケーターにより充分分散させたのち、均一に攪拌を行った。窒素雰囲気下これに2Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液5部を添加し30℃にて8時間グラフト重合した。その後、実施例6と同様にして操作を行いグラフト重合層の厚み0.03μmの粒子を得た。この粒子をスパーサとして用いて上記3モードによ

る異常配向評価を行ったところ、初期は良好であったが衝撃付与後はセルギャップ変化やスペース割れが生じ評価不能であった。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は171、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0095】比較例8

(スペースの作製) 実施例9においてラウリルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.03 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスペースとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は184、平均凝集発生数は0.2であった。

#### 【0096】比較例9

(スペースの作製) 実施例9において1-アダマンチルメタクリレートの代わりに2-アダマンチルメタクリレートを、ラウリルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.03 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスペースとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は174、平均凝集発生数は0.2であった。

#### 【0097】比較例10

(スペースの作製) 実施例9において1-アダマンチルメタクリレートの代わりに2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを、ラウリルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.03 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスペースとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は180、平均凝集発生数は0.2であった。

#### 【0098】比較例11

(スペースの作製) 実施例9において1-アダマンチルメタクリレート10部、ラウリルメタクリレート10部の代わりにステアリルメタクリレート20部を用いたこと以外は同様にして操作を行い、グラフト重合層の厚み0.03 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスペースとして

用いて上記3モードによる異常配向評価を行った。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は非常に悪く、平均散布数は111と少なく、平均凝集発生数は1.8であった。

#### 【0099】比較例12

(スペースの作製) トルエン30部に比較例2で得られたコア粒子3を3部分散させた分散液に、ジラウリン酸ジブチル錫0.1部を加え、80℃に昇温した後、攪拌下でメタクロイルオキシエチルイソシアネート3部を滴下し、このまま8時間反応させた。その後3 $\mu$ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液とを分別し、トルエンで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行った。得られた微粒子3部、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート4部、ステアリルメタクリレート4部、メチルメタクリレート2部、過酸化ベンゾイル0.1部をTHF20部に充分分散させた後、窒素雰囲気下で攪拌しながら60℃で8時間グラフト重合した。得られた粒子をTHFで充分洗浄した後、真空乾燥機で室温にて減圧乾燥を行い、グラフト重合層の厚み0.05 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスペースとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行ったところ、初期は良好であったが衝撃付与後はセルギャップ変化やスペース割れが生じ評価不能であった。結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は173、平均凝集発生数は0.3であった。

#### 【0100】比較例13

(スペースの作製) ドデシルトリエトキシシラン1部を溶かしたヘキサン100部に実施例1で得られたコア粒子1を10部加え充分に分散させた後、攪拌しながら45℃で1時間反応させた後濾過した。この粒子を140℃の乾燥機中で1時間加熱することにより有機シラン化合物による被膜を表面に有する、被覆層の厚み0.01 $\mu$ mの粒子を得た。この粒子をスペースとして用いて上記3モードによる異常配向評価を行った結果を表1に示す。なお、この粒子の流動性は良好であり、平均散布数は177、平均凝集発生数は0.2であった。

#### 【0101】

【表1】

		STNモードセル		TNモードセル		IPSモードセル	
		初期	100回叩き後	初期	100回叩き後	初期	100回叩き後
実施例	1	◎	◎	○	○	◎	◎
	2	◎	○	○	○	◎	○
	3	◎	◎	○	○	◎	◎
	4	◎	◎	○	○	◎	◎
	5	◎	○	○	○	◎	◎
	6	◎	◎	○	○	◎	◎
	7	◎	◎	○	○	◎	◎
	8	◎	○	○	○	○	○
	9	○	○	◎	◎	○	○
	10	◎	◎	○	○	◎	◎
	11	◎	◎	○	○	◎	◎
	12	◎	◎	○	○	◎	◎
	13	◎	◎	○	○	◎	◎
	14	◎	◎	○	○	◎	◎
	15	◎	◎	○	○	○	○
	16	◎	◎	○	○	○	○
	17	◎	◎	○	○	◎	◎
	18	◎	◎	○	○	◎	◎
比較例	1	x	x	x	x	x	x
	2	x	x	x	x	x	x
	3	△	x	△	△	△	x
	4	○	—	△	—	○	—
	5	x	x	x	x	x	x
	6	△	x	△	△	△	x
	7	○	—	△	—	○	—
	8	△	x	△	△	△	x
	9	△	x	△	△	△	x
	10	△	x	△	△	△	x
	11	◎	x	△	x	◎	x
	12	◎	—	○	—	◎	—
	13	○	x	△	x	○	x

【0102】表中の記載は、以下のとおりである。

◎：光抜け、表示ムラが全く発生なし

○：光抜け、表示ムラの発生がほとんどないか、あってもごく僅か

△：光抜け、表示ムラが少し発生

x：大きく光抜け、表示ムラが発生

—：評価不能

【0103】

【発明の効果】本発明の液晶表示装置用スペーサは、S-TN型、TN型TFT、及びIPS型TFT液晶表示装置に適した、乾式散布性の優れた液晶表示装置用スペーサであり、液晶の異常配向を与えることがなく、スペーサ凝集に起因する表示ムラのない高品位な表示性能を保

持する液晶表示装置を実現することができる。

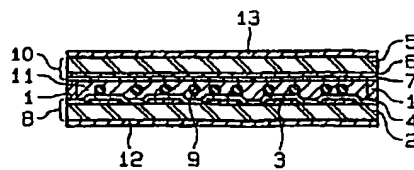
【図面の簡単な説明】

【図1】従来のスペーサを用いたTN（ツイステッドネマティック）モードの液晶表示装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 シール部材
- 2、5 ガラス透明基板
- 3、6 透明電極
- 4、7 配向制御膜
- 8、10 基板
- 9 スペーサ
- 11 ネマティック液晶
- 12、13 偏光シート

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 落谷 幸雄

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業  
株式会社内

F ターム(参考) 2H089 LA03 LA07 MA04X MA05X  
NA10 PA08 QA15 QA16 RA05  
RA10 TA09  
2H090 HB08Y HB13Y HD14 KA05  
KA08 LA02 MA01 MB01  
4J026 AA17 AA18 AA45 AA46 AA50  
AA56 AA61 BA25 BA26 BA27  
BA39 BA43 BA50 CA02 CA03  
CA04 DA03 DB03 DB13 DB20  
FA02 FA07 GA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**